

0-796287

На правах рукописи



КУКОЛЕВА ДАРЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ОЦЕНКА БИОСТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ И
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Строганов Виктор Федорович

Официальные оппоненты: Изотов Владимир Сергеевич
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»,
заведующий кафедрой Технологии, организации
и механизации строительства

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000791157

Войтович Владимир Антонович
кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный
архитектурно-строительный университет»,
доцент кафедры Безопасности
жизнедеятельности


Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Самарский государственный
архитектурно-строительный университет»

Защита состоится 6 июля 2012 г. в 15 00 на заседании
диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном
архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул.
Зеленая, д.1, в ауд. 3-203 (зал заседания Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан « 5 июля » 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

 Абдрахманова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современном мире все более актуальной становится проблема повреждения зданий, сооружений, строительных материалов, обусловленная заселением и развитием микроорганизмов. Эта проблема широко известна как биокоррозия. Биокоррозия - разрушение конструкционных материалов под действием микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Чаще всего начало биокоррозии проявляется на поверхности конструкций в виде изменения окраски или появления грибковых пятен, и известно, как «плесень».

Биологическое повреждение строительных конструкций приводит не только к ухудшению комфортности жилища, но и к снижению их прочностных характеристик.

Одним из основных этапов решения проблемы является разработка надежных, доступных количественных методов исследования и оценки биостойкости строительных материалов.

В настоящее время определение биостойкости строительных материалов проводится по ГОСТ 9.048-89, а полимерных материалов по ГОСТ 9.049-91. Их суть заключается в том, что исследуемые образцы помещают в специальные подставки или кассеты, заражают водной суспензией грибов и выдерживают в течение предписанного времени в условиях, оптимальных для их развития. По окончании экспозиции образцы извлекают и оценивают биостойкость материалов визуально в баллах от 0 до 5 (0 – под микроскопом прорастания спор не обнаружено; 5 баллов – невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% поверхности материала).

Следует отметить, что данный метод позволяет только качественно оценить биостойкость материалов (в баллах), то есть он позволяет констатировать факт: является данный материал биостойким или нет. Проведение дальнейших испытаний строительных материалов на прочностные характеристики затруднительно, ввиду того, что грибы, которыми заражаются материалы, являются патогенными и опасными для здоровья экспериментатора. Кроме того, для проведения испытания материалов по данному методу необходимо специальное и дорогостоящее оборудование, а его реализация возможна только в специализированных лабораториях при наличии разрешения органов Роспотребнадзора.

Вышеперечисленные причины ограничивают возможности широкого применения стандартных методов в заводских и научно-исследовательских лабораториях. Необходимо также обратить внимание на то, что для последующей оценки надежности материалов, определения прочностных характеристик, их структурных изменений обязательна дезактивация образцов.

В связи с актуальностью проблемы, возникла необходимость разработки методов оценки биостойкости строительных материалов (в

развитии имеющихся данных), основываясь на результатах исследований биологически-активных сред.

Цель работы - определение взаимодействия цементно-песчаного раствора и эпоксиполимеров с биологически активной и модельной (смесью органических кислот) средами и разработка метода оценки биостойкости исследуемых материалов в модельных средах.

В соответствии с поставленной целью предстояло решить следующие задачи:

- Проанализировать и оценить достоинства и недостатки существующих методов испытания строительных материалов на биостойкость;
- Оценить влияние микроорганизмов на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора (ЦПР);
- Изучить возможность использования биологических очистных сооружений для оценки биостойкости строительных материалов и оценить влияние среды аэротенка на прочностные характеристики ЦПР;
- Изучить взаимодействие растворов карбоновых кислот и их смесей с ЦПР в зависимости от концентрации и вида кислот;
- Определить состав среды, моделирующей продукты жизнедеятельности микроорганизмов, и оценить ее влияние на прочностные характеристики ЦПР;
- Исследовать влияние экспозиции в модельных средах и аэротенке на элементный состав ЦПР;
- Исследовать эффективность метода оценки биостойкости при воздействии модельных сред на основе органических кислот на композиционный материал: ЦПР, защищенный эпоксиполимерными покрытиями.

Научная новизна работы:

- Впервые предложено использование для оценки биостойкости строительных материалов модельной среды - смеси карбоновых кислот (одноосновной - уксусной, двухосновной – щавелевой и трехосновной – лимонной), состав которой обоснован и подтвержден результатами исследований pH-метрии, ИК-спектроскопии и прочностных испытаний.
- Установлена идентичность процессов взаимодействия ЦПР с биологически активной и модельной средой, что подтверждается схожестью дифракционных картин по фазовому составу продуктов взаимодействия ЦПР с агрессивными средами.

Практическая значимость работы:

- Разработан лабораторный метод оценки биостойкости строительных материалов, заключающийся в экспозиции исследуемых образцов в среде, моделирующей действие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов - смеси трех кислот (уксусной, щавелевой, лимонной) в течение 28 суток с последующей оценкой прочностных характеристик;

- Апробирован метод испытания строительных материалов на биостойкость в сооружениях биологической очистки сточных вод (аэротенк-вытеснитель);

- Предложено техническое решение устройства для закрепления исследуемых образцов в аэротенках, которое погружается в сооружение и закрепляется на ограждающих конструкциях посредством тросов и карабинов.

Реализация работы:

Основные положения диссертационных исследований апробированы и внедрены в ООО «Венчур» г. Санкт-Петербург и при реализации промышленного метода на Биологических очистных сооружениях г. Зеленодольска ООО «Водоканал-Сервис». Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов специальности «Инженерная защита окружающей среды» в рамках дисциплины «Полимерные композиционные материалы при защите от коррозии и биокоррозии» КГАСУ.

Достоверность результатов научных выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечиваются большим объемом экспериментальных данных по испытанию образцов ЦПР (защищенных и незащищенных) и различных эпоксидных полимеров современными методами испытаний и исследований: диэлектрическая спектроскопия, термомеханический анализ, оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, рН-метрия, рентгенография, физико-механические испытания (твердость, прочность на сжатие), а также корреляцией экспериментальных результатов, полученных разными независимыми методами.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы обсуждались на XII Международной конференции молодых ученых студентов и аспирантов "Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений, IV Кирпичниковские чтения" (Казань, 2008г.), Международном конгрессе «Наука и инновации в строительстве – SIB» (Воронеж, 2008), 61-64 Всероссийских научно-технических конференциях НТК КГАСУ (Казань, 2009-2012), Научно-технической конференции «XXXVIII Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2009), Международной конференции по химической термодинамике в России RССТ (Казань, 2009), Третьих Воскресенских чтениях «Полимеры в строительстве» (Казань, 2009), XV Академических чтениях РААСН – Международной научно-технической конференции «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань, 2010), Международной конференции-школе по химии и физико-химии олигомеров. (Казань, 2011), XVIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2011), Международном студенческом экологическом семинаре (Екатеринбург, 2011).

Работа отмечена: Дипломом конкурса молодых ученых РААСН (Казань, 2010), Дипломом VI конкурса «50 лучших инновационных идей для

РТ» (Казань, 2010), Дипломом второй степени Республиканского конкурса научных работ среди студентов и аспирантов на соискание премии Н.И. Лобачевского (Казань, 2011), Дипломом за пленарный доклад на Международном студенческом экологическом семинаре (Екатеринбург, 2011).

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 13 статей, в том числе 5 изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Поданы две заявки на изобретения «Способ испытания строительных материалов на биостойкость» (№ 2011142738 от 21.10.2011), и «Устройство для испытания образцов строительных материалов на биостойкость» (№ 2011145821 от 10.11.2011), по которой выдан патент РФ № 115076.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы - 135 наименований, приложений. Работа изложена на 140 стр. машинописного текста, содержит 28 таблиц, 37 рисунков.

Автор выражает благодарность научному руководителю - профессору Строганову В.Ф., а также признательность сотрудникам КазГАСУ (кафедра ХИЭС, кафедра Физики), КНИТУ (КХТИ), ЦНИИГеолнеруд за помощь при выполнении и обсуждении экспериментальных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, обозначены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава содержит аналитический обзор по теме исследования, в котором рассмотрены проблемы биоповреждения строительных материалов, основные их биодеструкторы, методы защиты от биокоррозии и методы оценки биостойкости строительных материалов.

Среди известных работ по методам оценки биостойкости строительных материалов необходимо отметить следующие исследования:

- *Турковой З.А.* (1982), в которых рассматривалась возможность моделирования процессов биоповреждения полимеров в растворе лимонной кислоты с добавлением перекиси водорода;

- *Строганова В.Ф. и Смирнова В.Ф.* (1987), в которых рассматривалась возможность испытания образцов полимерных материалов в индивидуальных растворах (различных) карбоновых кислот, моделирующих действие продуктов метаболизма микроорганизмов;

- *Строганова В.Ф.* с сотрудниками (1984), в которых предложен способ испытания материалов на биостойкость в азроотенках, моделируя их работу в лабораторных условиях;

- *Соломатова В.И., Ерофеева В.Т. и др.* (1990), в которых для испытания строительных материалов использовался стандартный метод

оценки биостойкости, с последующей дезактивацией образцов исследуемых материалов и определением прочностных характеристик.

- *Yu-Jie Chang, M M. Setareh (2008)* для оценки биостойкости строительных материалов использовали метод аналогичный ГОСТ 9.048-89.

- *Жеребятъевой Т.В. (2010)*, в которых предложен способ испытания строительных материалов в градириях.

На основании анализа основных из известных методов испытания строительных материалов на биостойкость, наиболее приемлемыми являются методы моделирования процессов биоповреждения в средах, имитирующих воздействие метаболитов микроорганизмов в лабораторных условиях.

Во второй главе приведены характеристики объектов и методов исследования. Для решения поставленных задач в работе использованы стандартные методы испытаний свойств: твердости (H_b), когезионных (σ_p), диэлектрических характеристик ($tg\delta, \epsilon$) эпоксиполимеров, а также физико-механических свойств цементно-песчаного раствора ($R_{сж}, R_{нз}$), уровень снижения прочностных характеристик оценивался по коэффициенту химической стойкости ($K_{сж}, K_{нз}$), что, как известно, наиболее полно отражает степень воздействия агрессивных сред на материалы; оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, pH-метрия, проведена корреляция экспериментальных результатов, полученных разными независимыми методами. В качестве объектов исследования выбраны образцы эпоксиполимерных материалов аминного, ангидридного и каталитического отверждения, образцы цементно-песчаного раствора до и после защиты покрытиями. Для определения состава модельной среды использованы органические одно-, двух- и трехосновные кислоты: уксусная, шавелевая, лимонная кислоты. Для сравнения использована суспензия микроорганизмов сероокисляющих бактерий (ЕА2 с активным илом) и биологически активная среда очистных сооружений биологической очистки сточных вод.

Третья глава посвящена вопросам исследования методов оценки биостойкости строительных материалов.

Для решения этих задач определено влияние биологически-активных сред (представляющих собой смесь сероокисляющих бактерий с активным илом), среды биологических очистных сооружений сточных вод, а также модельной среды на уровень снижения прочностных характеристик ЦПР. Кроме того, проведена оценка влияния модельных сред на эпоксидные полимеры (ЭП), как наиболее биостойкие материалы, цементные растворы и композиционный материал (ЦПР+ЭП).

Оценка биостойкости в биологически-активных средах

Для определения влияния биологически-активных сред, представляющих собой смесь сероокисляющих бактерий с активным илом (БАС-Л) проведены эксперименты, в которых образцы ЦПР экспонировались в течение 28 суток в смеси сероокисляющих бактерий с активным илом, выделенные Перушкиной Е.В. (КНИТУ-КХТИ) из активного ила

биологических очистных сооружений (БОС) ОАО «Казанский завод синтетического каучука» на питательных средах Байеринка и Thio.

Исследования биостойкости трех серий образцов ЦПР в присутствии микроорганизмов позволили установить уровень снижения его прочностных характеристик (табл. 1).

Таблица 1

Снижение кубиковой прочности на сжатие при воздействии микроорганизмов на образцы ЦПР

Серия образцов	R _{сж} , МПа		K _{сж}
	После экспозиции в воде	После экспозиции в среде	
1	15,4	12,1	0,78
2	15,8	12,1	0,75
3	15,4	11,0	0,71
K _{сж}	-		0,74

Полученные результаты испытания образцов ЦПР после их экспозиции в различных биологически-активных средах позволили установить, что коэффициент химической стойкости по прочности на сжатие у разных серий образцов отличается незначительно и в среднем составляет 0,74.

Дальнейшее исследование влияния биологически активных сред на образцы ЦПР проведены в условиях сооружений биологической очистки сточных вод (БАС-А). Для этих целей наиболее привлекательно применение аэротенков. Это обусловлено тем, что в них создаются условия, оптимальные для роста и развития микроорганизмов.

Среди известных схем работы аэротенков для решения поставленной задачи предпочтительнее использовать аэротенк-вытеснитель, ввиду возможности выбора различных условий испытаний (из-за различной нагрузки на активный ил по длине аэротенка).

При реализации этого решения необходимо было обеспечить надежную фиксацию образцов в сооружении. С этой целью для погружения и закрепления образцов в аэротенке разработано устройство (Пат. 115076 RUMPK 01№33/38), представляющее собой полимерную сеть, снабженную накладными карманами, выполненными из того же материала, которое с помощью тросов и карабинов, закрепляется на ограждении очистного сооружения (рис. 1).

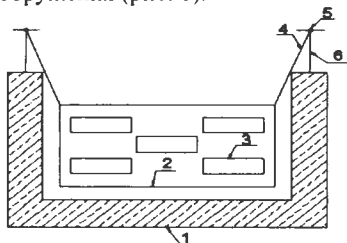


Рис. 1. Схема закрепления образцов в аэротенке.

1 аэротенк; 2 полимерная сеть; 3 – накладные карманы; 4 – тросы; 5 – карабины; 6 – ограждающая конструкция

Применением этого устройства обеспечивается максимальная площадь контакта образцов исследуемого материала с агрессивной средой и минимальная площадь контакта образцов с самим устройством. Кроме того полностью исключается соприкосновение образцов друг с другом, что снижает риск дополнительного механического повреждения материалов и позволяет более объективно провести оценку биостойкости исследуемых материалов. Оценка биостойкости проводили по уровню снижения прочностных характеристик ($K_{из}$, $K_{сж}$) в соответствии с ГОСТ 25881-83.

Таблица 2

Изменение прочностных характеристик образцов цементно-песчаного раствора после экспозиции в биологически активной среде азротенка

Серия образцов		1	2	3	4	5	6
$R_{сж}$, МПа, после экспозиции в воде		15,8	15,4	15,8	15,5	15,4	15,6
$R_{из}$, МПа, после экспозиции в воде		5,2	5,0	4,9	4,9	5,0	5,2
$R_{сж}$, МПа, после экспозиции в азротенке		12,0	11,0	12,1	11,9	10,9	12,1
$R_{из}$, МПа, после экспозиции в азротенке		4,2	3,8	3,9	3,8	4,2	3,9
Коэффициент химической стойкости	$K_{сж}$	0,76	0,72	0,76	0,77	0,71	0,78
	$K_{из}$	0,79	0,76	0,8	0,79	0,84	0,75

Суть испытания биостойкости материалов проста и заключается в том, что они экспонируются в условиях биологически активной среды азротенка-вытеснителя в течение 28 суток, после чего извлекаются и подвергаются испытаниям: определение прочностных характеристик.

Установлено, что уровень снижения характеристик у разных серий образцов за 28 суток различается незначительно и в среднем коэффициент химической стойкости по прочности на сжатие составил 0,75, а коэффициент химической стойкости по прочности на изгиб – 0,78 (табл. 2). Следует обратить внимание на то, что результаты, полученные при испытании образцов в азротенке, коррелируют с результатами, полученными при испытании образцов в биологически активной среде.

Таким образом, проведенными исследованиями в БАС установлено влияние микроорганизмов на снижение уровня прочностных характеристик ($R_{сж}$, $R_{из}$), что позволило перейти к испытаниям в средах, имитирующих действие продуктов метаболизма микроорганизмов.

Метод оценки биостойкости в модельных средах

Известно, что биоповреждению подвергаются все строительные материалы и изделия. Однако, стоит отметить, что воздействие грибов на материалы может быть как прямым, так и косвенным.

При прямом воздействии материалы используются в качестве источников углерода или других питательных веществ. Прямое воздействие имеет место при развитии грибов на бумаге, текстильных изделиях, коже, шерсти, древесине.

При косвенном воздействии (это касается минеральных, полимерных и других строительных материалов) на объект влияют продукты метаболизма грибов. В этом случае главную роль играют ферменты и органические кислоты, продуцируемые грибами. Кислоты действуют на материалы как агрессивная среда, кроме того, они могут служить для микроорганизмов источником углерода. Способность продуцировать органические кислоты зависит от вида грибов и от условий их обитания. Большинство изученных видов грибов, обнаруженных на пораженных материалах и применяющихся для испытания биостойкости материалов, выделяло в среду широкий спектр органических кислот, среди которых присутствуют представители всех трех классов основности (одно-, двух- и трехосновные), поэтому при определении состава модельной среды нами выбраны: одноосновная – уксусная, двухосновная – щавелевая (как наиболее агрессивная по отношению к материалам, и наиболее распространенная среди метаболитов микроорганизмов; другое название этой кислоты – лишайниковая), трехосновная – лимонная.

Согласно литературным данным, многие полимерные материалы являются наиболее устойчивыми к биологической коррозии, что в свою очередь является предпосылкой к их применению в качестве защитных материалов. В этой связи на первом этапе исследовано влияние растворов органических кислот на свойства полимеров, применяемых в качестве защитного покрытия ЦПР.

Исследования влияния продуктов метаболизма на эпоксидные полимеры

На примере эпоксиполимеров (ЭП) аминного, ангидридного и каталитического отверждения рассмотрено влияние индивидуальных растворов органических кислот на их прочностные и структурные характеристики. Установлено, что при сорбции воды и водных растворов карбоновых кислот происходит увеличение массы полимеров и изменение их диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь).

Кроме того обнаружено, что при сорбции физически агрессивных сред ЭП прочность связи между фрагментами полимерной сетки (ПС) снижается, что способствует повышению их эластичности вследствие увеличения гибкости макромолекулярных цепей при набухании. Это подтверждается снижением твердости (H_p) полимеров в процессе сорбции агрессивных сред

(рис. 2), структурных – концентрации цепей в ПС(n_c) (рис. 3а) и когезионных (σ_p) (рис. 3б) характеристик.

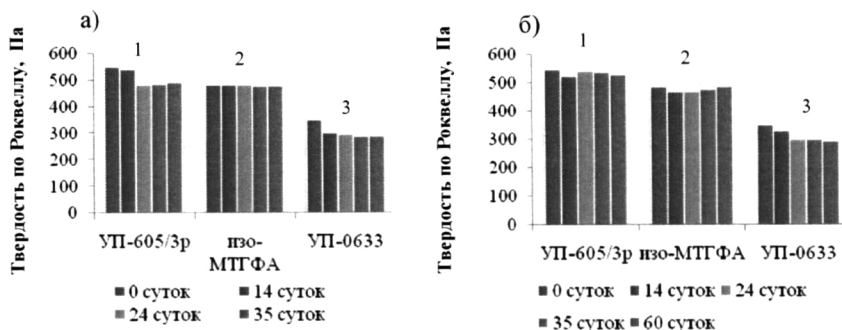


Рис. 2 Изменение твердости (H_p) образцов при экспозиции в водном растворе щавелевой кислоты (а) и воде (б)
1 – ЭД-20 + УП 605/3р; 2 – ЭД-20+изо-МТГФА; 3 – ЭД-20+УП-0663.

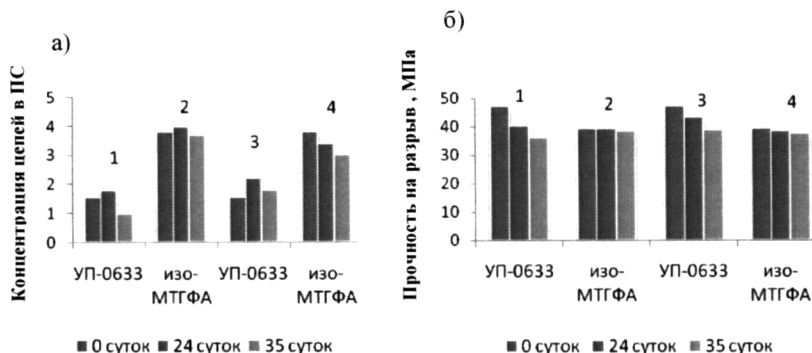


Рис. 3 Влияние воды (1,2) и водного раствора щавелевой кислоты (3,4) на n_c сетки (а) и когезионные характеристики σ_p (б).

Значения полученных показателей коррелируют с результатами, ранее полученными другими исследователями, что и послужило предпосылкой для разработки метода испытаний на биостойкость непolyмерных строительных материалов в модельных агрессивных средах.

Проведенные исследования позволили установить, что воздействие растворов органических кислот на свойства ЭП незначительно, что не только подтверждает литературные данные об их устойчивости к биоповреждению, но подчеркивает перспективность их применения при защите неполимерных строительных материалов от коррозии.

В настоящее время одними из самых распространенных строительных материалов являются бетон и железобетон, поэтому особый интерес представляют исследования процессов биоповреждения минеральных строительных материалов (на примере ЦПР) в растворах органических кислот, моделирующих действие микроорганизмов.

Взаимодействие карбоновых кислот с цементно-песчаным раствором

С целью определения влияния одно-, двух- и трехосновных кислот на взаимодействие модельных сред с образцами ЦПР проведено комплексное исследование данных процессов.

Для изучения механизма взаимодействия растворов карбоновых кислот и их смеси с образцами ЦПР проведены рН-метрические исследования сред в течение 24 часов (периодичность контроля 1-2 часа). Установлено, что зависимость рН- τ имеет скачкообразный характер для щавелевой кислоты и ее смеси с лимонной, а в остальных случаях – монотонный. С целью интерпретации характера зависимостей проведены ИК-спектральные исследования растворов карбоновых кислот и их смесей.

В результате исследований установлено, что все три изученные карбоновые кислоты, как в кристалле, так и в водных растворах находятся в виде димеров, связанных межмолекулярной водородной связью (2117-2133 см^{-1}). На основании литературных данных и данных анализа ИК-спектрального исследования можно предположить, что одноосновная уксусная кислота, находящаяся в водном растворе в виде циклических димеров имеет в своем составе только две достаточно слабо диссоциированные гидроксигруппы и поэтому может взаимодействовать только с одним ионом кальция.

Необходимо отметить, что в уксусной кислоте возможно экранирующее влияние двух стерически объемных метильных групп, препятствующих взаимодействию гидроксигрупп димера с ионами кальция. Этим, очевидно, и обусловлена монотонная зависимость рН- τ при взаимодействии уксусной кислоты с образцами ЦПР.

Трехосновная лимонная кислота в водном растворе, очевидно, находится в цепочечной димерной структуре (в виде ленты). Из шести ее гидроксигрупп диссоциированы только две (как и в уксусной кислоте). Взаимодействие лимонной кислоты с ионами кальция, вымываемыми из цементного раствора встречается, по-видимому, ряд трудностей, среди которых следует отметить и стерические затруднения, возникающие при взаимодействии ионов кальция с объемной ленточной димерной структурой, каждый фрагмент которой, может реагировать только с одним ионом (аналогично уксусной кислоте).

В случае щавелевой кислоты, атомы, образующие циклический димер кислоты лежат практически в одной плоскости, а водородные связи почти линейны. В этой связи, можно предположить, что оба плоских димерных цикла лежат один над другим, т.е. создается своеобразная жесткая (из-за отсутствия объемных заместителей у атомов углерода) “сэндвичевая” структура, в которой возможны только небольшие смещения димерных циклов по горизонтали.

“Сэндвичевая” структура димера, и высокая степень диссоциации щавелевой кислоты объясняют ее “аномальные” свойства, по сравнению с уксусной и лимонной кислотами, которые проявляются в скачкообразной зависимости pH-т.

На основании выбранных кислот экспериментально подобрано соотношение между ними в смеси по уровню снижения прочностных характеристик ЦПР. Для этого образцы исследуемого материала экспонировались в смесях органических кислот с различным их соотношением (табл. 3) в течение 28 суток с поддержанием pH среды на одном уровне (pH 3...5).

Таблица 3

Состав исследуемых модельных сред

№ среды	Массовые части			R _{сж} , МПа	K _{сж}
	Уксусная кислота	Щавелевая кислота	Лимонная кислота		
1	1	1	1	13,6	0,87
2	1	2	3	13,2	0,84
3	2	3	1	11,6	0,74
4	1	3	2	10,0	0,64
5	3	1	2	13,9	0,89
6	3	2	1	9,1	0,58
7	2	2	1	14,6	0,94
8	2	1	2	14,8	0,96
9	1	2	2	9,8	0,64
10	Биологически активная среда (ЕА2+активный ил) (БАС-Л)			11,6	0,74
11	Биологически активная среда азотенка (БАС-А)			11,6	0,74

Результаты данных исследований показали (табл. 3), что кубиковая прочность на сжатие у образцов цементно-песчаного раствора, выдержанных в средах № 4, 6 и 9 значительно ниже, чем у образцов, экспонированных в БАС-Л и БАС-А (принятые для сравнительной оценки), что, очевидно, свидетельствует о более сильном воздействии указанных сред на материал. Сравнивая прочностные характеристики образцов, выдержанных в средах № 1, 2, 5, 7 и 8, с результатами, полученными при экспозиции в БАС, можно сделать вывод о том, что данные среды оказывают более слабое воздействие на материал по сравнению с ними. Наиболее близкий к БАС уровень снижения прочностных характеристик наблюдался при экспозиции в среде №3.

Это, вероятно, свидетельствует об идентичности влияния указанной среды и БАС на исследуемый материал и позволяет сделать предположение о

правомерности применения ее для испытания материалов на биостойкость. Для подтверждения этого предположения проведены дополнительные экспериментальные исследования по оценке воздействия выбранной модельной среды на прочностные характеристики ЦПР.

Таблица 4

Изменение прочностных характеристик цементно-песчаного раствора при экспозиции в модельной среде

Серия образцов		1	2	3
$R_{сж}$, МПа, после экспозиции в воде		15,28	15,40	15,80
$R_{из}$, МПа, после экспозиции в воде		5,2	5,0	4,9
$R_{сж}$, МПа, после экспозиции в среде		10,85	11,6	12,50
$R_{из}$, МПа, после экспозиции в среде		4,3	3,7	3,9
Коэффициент химической стойкости	$K_{сж}$	0,71	0,75	0,79
	$K_{из}$	0,82	0,74	0,79

В результате проведенных исследований (табл. 4) по оценке влияния модельной среды на прочностные характеристики ЦПР установлено, что уровень снижения характеристик у разных серий образцов за 28 суток различается незначительно и в среднем коэффициент химической стойкости по прочности на сжатие составил 0,74, а по прочности на изгиб – 0,77. Следует обратить внимание на то, что данные значения коэффициента химической стойкости коррелируют со значениями, полученными при экспозиции ЦПР в биологически активной среде азротенка.

Таким образом, можно сделать вывод о правомерности применения выбранной среды (табл. 5) для оценки биостойкости строительных материалов.

Таблица 5

Состав модельной среды для испытания материалов на биостойкость

Наименование компонентов среды	Концентрация кислот исходных растворов, %	Концентрация кислот в смеси по составу 3 (табл.3), %
Уксусная кислота	1	0,33
Щавелевая кислота	0,1	0,05
Лимонная кислота	1	0,17

Полученные результаты позволили разработать метод оценки биостойкости строительных материалов (рис. 4) в модельных средах. Суть его заключается в следующем: образцы исследуемых материалов укладывают в емкость, изготовленную из материала, стойкого к биоповреждению (стекло, прозрачный полимер и пр.) таким образом, чтобы расстояние между ними составляло не менее 20 мм и заливают модельной средой так, чтобы верхняя кромка среды была выше верхней грани образцов. Затем емкость герметично закрывают, и образцы выдерживают в течение 28 суток. В процессе экспозиции pH среды поддерживается на одном уровне (не выше 5). Это достигалось постоянным добавлением исходного раствора (pH=3) модельной среды с помощью специально изготовленного дозирующего устройства. По окончании экспозиции исследуемые образцы подвергают испытаниям на прочностные характеристики.

За критерий оценки биостойкости (табл. 6) принят коэффициент химической стойкости по прочности на сжатие ($R_{сж}$) и по прочности на изгиб ($R_{из}$), которые показывают уровень снижения прочностных характеристик после экспозиции образцов исследуемых материалов в установленной модельной среде.

Таблица 6

Параметр оценки биостойкости строительных материалов

Степень устойчивости	Значение коэффициента химической стойкости по ГОСТ 25881-83
Высокостойкие	$\geq 0,8$
Стойкие	от 0,5 до 0,8
Относительно стойкие	от 0,3 до 0,8
Нестойкие	$0,3 <$

Предлагаемый способ имеет ряд преимуществ:

- позволяет проводить испытания исследуемых материалов на прочностные характеристики без дополнительной их дезактивации, то есть позволяет количественно оценить стойкость материалов к биоповреждению используемых и вновь разрабатываемых материалов;
 - не требует дополнительного дорогостоящего оборудования;
 - не требует получения специального разрешения органов санитарно-эпидемиологического надзора;
 - является безопасным для здоровья экспериментатора, так как в данном случае полностью отсутствует контакт с патогенными микроорганизмами;
 - является надежным и простым в реализации,
- что свидетельствует о возможности широкого применения разработанного метода, в том числе и при разработке новых биостойких материалов.

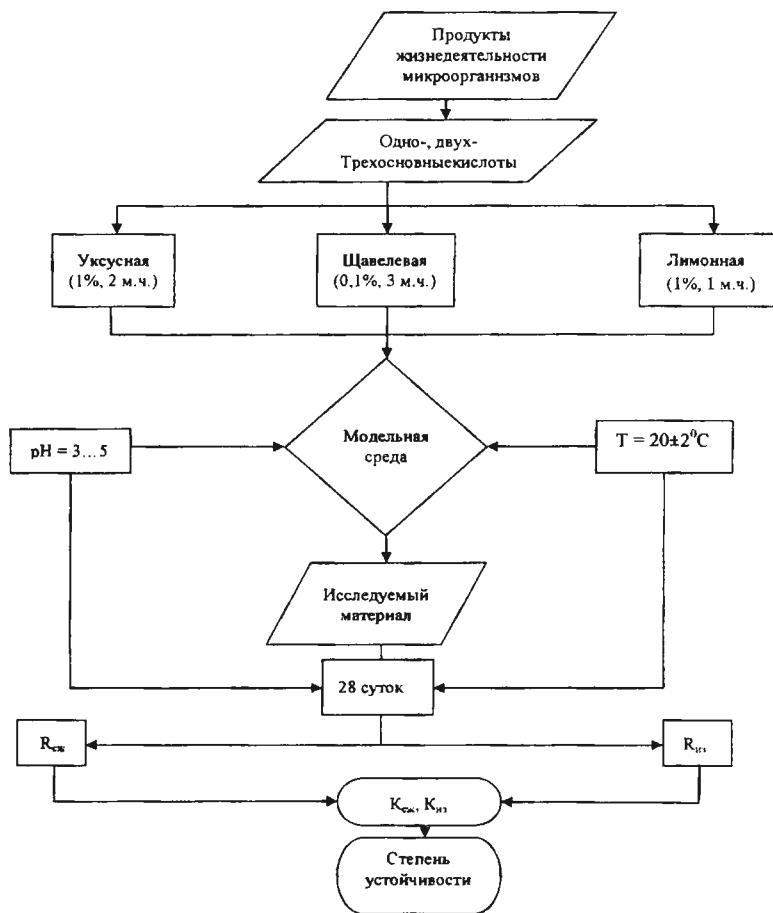


Рис. 4. Схема метода оценки биостойкости строительных материалов

Для подтверждения идентичности качественного состава продуктов взаимодействия биологически-активной и модельной сред с ЦПР и процессов биоповреждения, протекающих в аэротенках и в агрессивной среде, созданной в лабораторных условиях, нами проведено рентгенографическое исследование серии образцов ЦПР до и после испытаний на биоповреждение.

При анализе рентгенограмм образцов ЦПР до взаимодействия с агрессивными средами обнаружены отражения портландита - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 0,492 \text{ нм}; 0,263 \text{ нм}; 0,197 \text{ нм}$) и отсутствие отражений кальцита - CaCO_3 .

В свою очередь, на рентгенограммах образцов ЦПР после экспозиции в БАС и модельной среде присутствуют отражения кальцита ($d = 0,386 \text{ нм}$; $0,303 \text{ нм}$; $0,263 \text{ нм}$; $0,1604 \text{ нм}$) и очень слабые отражения портландита. Появление отражений кальцита на рентгенограммах в двух последних случаях свидетельствует о происходящих процессах изменения фазового состава ЦПР.

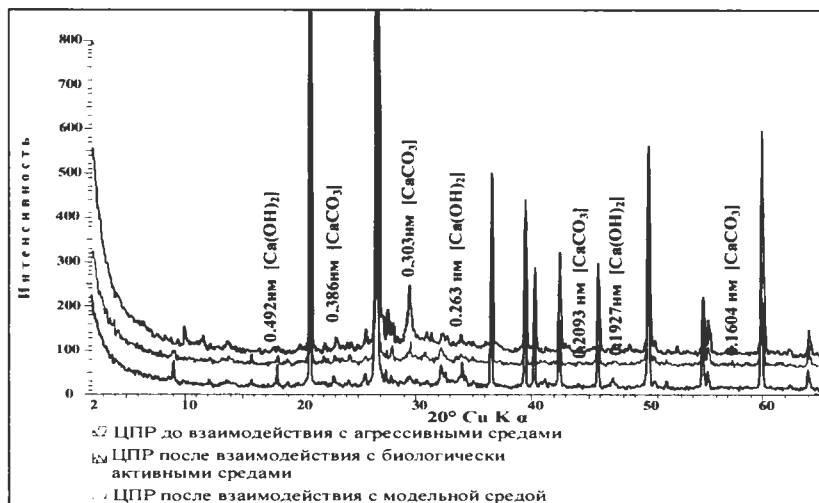


Рис. 5. Рентгенограммы ЦПР до и после взаимодействия со средами.

Несмотря на различие в интенсивностях отражений кальцита на рентгенограммах ЦПР после испытания в азотенках и после испытания в модельной среде в лабораторных условиях, можно сделать вывод о идентичности протекающих процессов взаимодействия исследуемого материала с БАС и модельной средой, что отражается в схожести дифракционных картин по фазовому составу.

В четвертой главе проведены исследования влияния модельной среды на прочностные характеристики образцов ЦПР, защищенных полимерными покрытиями.

Как отмечалось ранее, наиболее устойчивыми к биоповреждениям строительным материалом являются полимерные материалы. В этой связи, нами была рассмотрена возможность применения полимерных материалов на основе ЭП в качестве защитных покрытий от биокоррозии.

Для оценки влияния модельной среды на композиционный материал (ЦПР + ЭП) образцы ЦПР покрывались различными эпоксидными композициями на основе ЭД-20 (табл. 7).

Таблица 7

Составы защитных композиций						
	ЭД-20	ДЭГ-1	Ацетон	ДЭТА	ПЭПА	УП-583
К-0	-	-	-	-	-	-
К-1	+	-	-	+	-	-
К-2	+	+	-	+	-	-
К-3	+	-	+	+	-	-
К-4	+	+	+	+	-	-
К-5	+	-	-	-	+	-
К-6	+	+	-	-	+	-
К-7	+	-	+	-	+	-
К-8	+	+	+	-	+	-
К-9	+	-	-	-	-	+
К-10	+	+	-	-	-	+
К-11	+	-	+	-	-	+
К-12	+	+	+	-	-	+

Для обеспечения технологичности нанесения покрытия использовали активный разбавитель – алифатическую эпоксидную смолу на основе диэтиленгликоля (ДЭГ-1), а в качестве растворителя – ацетон. Для отверждения композиций выбраны аминные отвердители, не требующие подвода тепла (с режимом отверждения $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$): диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА) и продукт взаимодействия фенола, формальдегида с этиленовыми аминами (УП-583Д).

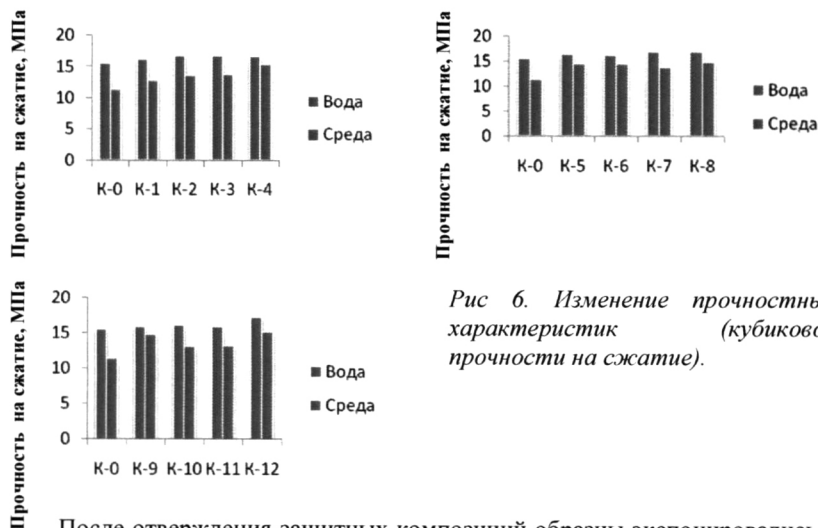


Рис. 6. Изменение прочностных характеристик (кубиковой прочности на сжатие).

После отверждения защитных композиций образцы экспонировались в воде и модельной среде в течение 28 суток, согласно алгоритму (рис. 5) Результаты проведенных испытаний (рис. 6) показали, что кубиковая прочность покрытых образцов после экспозиции в модельной среде в 1,2 –

1,5 раза выше по сравнению с непокрытыми. Таким образом, проведенные исследования показали эффективность защиты ЦПР эпоксиполимерными покрытиями.

Общие выводы

1. Впервые проведены комплексные исследования по оценке биостойкости цементных растворов, эпоксидных полимеров в модельных средах (растворах карбоновых кислот, моделирующих продукты метаболизма микроорганизмов), в том числе выполнено их сравнение с результатами, полученными при оценке биостойкости исследуемых материалов в биологически активных средах. На основании полученных данных разработан метод оценки биостойкости строительных материалов в модельных средах;

2. Установлено влияние биологически активных сред: смеси сероокисляющих бактерий с активным илом (БАС-Л) и среды аэротенка (БАС-А) на снижение уровня прочностных характеристик цементных растворов $R_{сж}=0,74$; $R_{из}=0,78$;

3. Исследовано влияние индивидуальных растворов карбоновых кислот на различные эпоксидные полимеры и установлено изменение твердости (H_p), структурных (n_c) и когезионных (σ_p) характеристик. Наибольшую устойчивость к воздействию рассмотренных кислых сред проявляют ЭП ангидридного отверждения;

4. Исследование процессов химического взаимодействия растворов карбоновых кислот с цементно-песчаным раствором методом потенциометрического титрования позволило установить, что характер зависимости кинетических кривых $pH \sim \tau$ различен: для щавелевой кислоты и ее смеси с лимонной кислотой – скачкообразный (скачок pH с 5 до 11, в период с 5 до 7 часов экспозиции), а в остальных случаях – монотонный. Методом ИК-спектроскопии подтверждено димерное строение карбоновых кислот в растворе и кристаллическом состоянии, а анализ структуры димеров кислот позволил предположить наличие жесткой «сэндвичевой» структуры у димера щавелевой кислоты, чем очевидно и может быть объяснен скачкообразный характер зависимости $pH \sim \tau$;

5. Исследованиями влияния индивидуальных растворов карбоновых кислот на ЦПР установлена не только особенность зависимостей $pH \sim \tau$, но и степень их воздействия на прочность ($R_{сж}$), что позволило определить состав модельной смеси карбоновых кислот (одноосновной – уксусной, двухосновной – щавелевой, трехосновной – лимонной), оказывающих влияние аналогичное БАС на прочностные характеристики исследуемого материала;

6. Данные исследования рентгенофазового анализа позволили подтвердить идентичность происходящих процессов взаимодействия исследуемого материала с БАС и модельной средой, что подтверждается схожестью дифракционных картин по фазовому составу продуктов взаимодействия. Это, очевидно, свидетельствует не только о правомерности разработанного метода оценки биостойкости, но и о перспективах его

использования в исследованиях, в том числе для моделирования процессов биоповреждения.

7. Предложено «Устройство для испытания образцов строительных материалов на биостойкость», которое было апробировано в промышленных условиях на биологических очистных сооружениях г. Зеленодольска.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатской диссертации

1. Куколева, Д.А. Защита бетонов от биоразрушения с помощью лакокрасочных материалов/ Д.А. Куколева, В.Ф. Строганов, А.С. Ахметшин, И.В. Строганов //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 10. – С. 10-18.
2. Строганов, В.Ф. Методика испытаний минеральных строительных материалов на биостойкость /В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева //Известия КазГАСУ. – 2011. – №3 (17). – С.150-156.
3. Строганов, В.Ф. Промышленный метод испытания строительных материалов на биостойкость /В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева, Р.Б. Закиев //Известия КазГАСУ. – 2011. – №4 (18). – С. 268-273.
4. Строганов, В.Ф. Комплексное исследование взаимодействия карбоновых кислот с цементным камнем/ В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев, Л.И. Потапова, Д.А. Куколева //Вестник КГТУ. – 2011. – №22. – С. 20-28.
5. Строганов, В.Ф. Сравнительное исследование влияния микроорганизмов и сред, моделирующих продукты жизнедеятельности микроорганизмов на цементно-песчаный раствор/ В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева, Е.В. Перушкина // Известия КазГАСУ. – 2012. – №1 (19). – С. 128-134.

Патенты

Пат. 115076 RUMPK 01№33/38. «Устройство для испытания образцов на биостойкость». / В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева, Р.Б. Закиев // Приор. 10.11.2011, опубл. 20.04.2012.

Статьи в ведущих журналах, сборниках научных трудов и тезисы докладов на конференции

1. Stroganov, V.F. Biodeterioration of polymers and polymer composite materials /V.F. Stroganov, D.A. Kukoleva, A.S. Akhmetshin, I.V. Stroganov // Polymer Science. Ser. D. – 2009. – vol.2, number 3. – P. 164-166.
2. Stroganov, V.F. Comparative analysis of methods investigating polymer biocorrosion processes /V.F. Stroganov, D.A. Kukoleva, A.S. Akhmetshin, I.V. Stroganov, I.G. Khabibullin //Polymer Science. Ser. D. – 2009. – vol.2, number 3. – P. 167-169.
3. Stroganov, V.F. Influence of water and aqueous carboxyl acids on properties of epoxid polymer materials/ V.F. Stroganov, D.A. Kukoleva, A.S. Akhmetshin,

I.V. Stroganov , I.G. Khabibullin //Polymer Science. Ser. D. – 2009. – vol.2, number 4. – P. 204-208.

4. Куколева, Д.А. Биоповреждение полимерных композиционных строительных материалов /Д.А. Куколева, А.С. Ахметшин, В.Ф. Строганов, И.В. Строганов //Известия КазГАСУ. – 2009. – № 2 (12). – С. 257-262.

5. Строганов, В.Ф. Биоповреждение полимерных композиционных материалов /В.Ф. Строганов, И.В. Строганов, А.С. Ахметшин, Д.А. Куколева, И.Г. Хабибуллин //Сб. докладов Международного конгресса Наука и инновации в строительстве –SIB, Воронеж. – 2008. – С.507-513.

6. Куколева, Д.А. Влияние биоповреждения поверхности ангидридных и аминных эпоксиполимеров на термодинамические процессы модификации поверхности /Д.А. Куколева, А.С. Ахметшин, В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев //Международная конференция по химической термодинамике в России RCCT, Казань. – 2009. – С.357.

7. Куколева, Д.А. Методы исследования биостойкости полимерных композиционных материалов /Д.А. Куколева, В.Ф. Строганов, И.В. Строганов //Сборник тезисов НТК СПбГПУ, Санкт-Петербург. – 2009. – С.136.

8. Куколева, Д.А. Исследование процессов биоповреждения и защита бетонов полимерными композиционными материалами /Д.А. Куколева, В.Ф. Строганов // Сб. докладов XV Академических чтений РААСН, Казань: Изд-во КазГАСУ. – 2010. – Т. 1. – С. 335-338.

Подписано к печати «4» июня 2012 г. Формат 60х84/16

Печать RISO

Объем 1,0 п.л.

Заказ № 333

Тираж 100 экз.

Печатно-множительный отдел КГАСУ
420043, Казань, Зеленая, д.1

